

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-069677
(43)Date of publication of application : 26.05.1980

(51)Int.Cl. C09K 3/00
// C08F214/08
C08F220/24
D21H 1/40

(21)Application number : 53-142852 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD
(22)Date of filing : 21.11.1978 (72)Inventor : HAYASHI TAKAO
YAMAGISHI NORIYUKI

(54) OIL REPELLENT HAVING IMPROVED FILM-FORMING PROPERTY

(57)Abstract:

PURPOSE: An oil repellent usable for oil resistant finish of paper, having improved film-forming properties and oil repellency, comprising a copolymer consisting of a perfluoroalkyl group-containing polymerizable compound, vinylidene chloride, and (or) (meth)acrylamide in a specific proportion.

(C) (meth)acrylamide in a specific proportion.

CONSTITUTION: An oil repellent comprising a copolymer consisting of (A) 40W 70wt% of a 4W16C perfluoroalkyl group-containing polymerizable compound, e.g. the compound of the formula, (B) 58W22wt% of vinylidene chloride, and (C) 1W8wt% of (meth)acrylamide as structural units. The repellent is preferably used in the form of an aqueous suspension, and diluted with water to the solid content of 0.1W 2wt%.

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2=\text{CH}_2$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998-2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-69677

⑬ Int. Cl.³
C 09 K 3/00
// C 08 F 214/08
220/24
D 21 H 1/40

識別記号

厅内整理番号
7229-4H
7019-4J
6779-4J
7107-4L

⑭ 公開 昭和55年(1980)5月26日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 造膜性に優れた撥油剤

⑯ 特 願 昭53-142852
⑰ 出 願 昭53(1978)11月21日
⑱ 発明者 林孝雄
逗子市逗子7-13-29

⑲ 発明者 山岸展幸

横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1

⑳ 出願人 旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号
㉑ 代理人 弁理士 内田明 外1名

明細書

1. 発明の名称

造膜性に優れた撥油剤

2. 特許請求の範囲

1. 炭素数4~16個のバーフルオロアルキル基を含有する重合し得る化合物を40~70重量%、塩化ビニリデンを58~22重量%、及び一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOH}_2$ の如き、式中のRは水素原子又はメチル基を示す)で表わされる化合物を1~8重量%の割合で構成単位として含む共重合体よりなる撥油剤。

2. バーフルオロアルキル基を含有する重合し得る化合物、塩化ビニリデン、及び $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOH}_2$ の如き、その単独重合体のガラス転移温度(T_g)が0℃以下の非フッ素系疎水性单量体が共重合体の全構成単位の10重量%以下の共重合割合で構成単位として含まれている特許請求の範囲第1項記載の撥油剤。

3. バーフルオロアルキル基を含有する重合

合し得る化合物、塩化ビニリデン、及び $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOH}_2$ の如き、カナオン性单量体が共重合体の全構成単位の10重量%以下以下の共重合割合で構成単位として含まれている特許請求の範囲第1項記載の撥油剤。

4. 共重合体の水性乳液状の形態に調製されている特許請求の範囲第1項、第2項、又は第3項記載の撥油剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、造膜性に優れた撥油剤に関し、更に詳しく言えば、バーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物、塩化ビニリデン、及びアクリルアミド又はメタクリルアミドを特定割合で構成単位として含む共重合体よりなる、特に既の耐油加工に適した造膜性及び撥油性の優れた撥油剤に関するものである。

従来より、バーフルオロアルキル基を含有するアクリレート又はメタクリレートの如き化合物の重合体あるいはこれとアクリル酸エチル、無水マレイン酸、クロロブレン、ブタジエン、

(2)

特開昭55-69677(2)

工刑を含むまたはコーティングする外張加工法がある。外張加工においては、サイズプレスや各種のコーターが用いられ、乾燥は80~100℃で数秒~数十秒の短時間で行なわれる。従つて、従来の紙用撥水塗油剤では、かゝる紙の外張加工においてポリマー粒子がフィルム化せず、ほとんど性能を見隠さない。本出願人は、バーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物、塩化ビニリデン、及びヨーメチロールアクリルアミド又はメタクリルアミドを特定割合で共重合せしめることによつて、前記目的が有利に達成されることを見出した。

本発明者は、低溫、短時間の乾燥でも均一なフィルムを形成し、外張加工法による紙の耐油加工で優れた撥油性を示すバーフルオロアルキ

メチルビニルケトンの如き他の重合し得る化合物との共重合体が撥水塗油性を有することとは知られており、紙用撥水塗油剤としての用途が開発されている。而して、バーフルオロアルキル基含有のシン酸エステルなどが、紙の耐油加工に適した塗油剤として使用され得ることも提案されている。例えば、特公昭48-4770号公報、特開昭58-72015号公報、米国特許第3,083,824号明細書などを参照。

然るに、従来市販されている紙用塗油剤には、次の様な難点が認められる。即ち、通常は前記リン酸エステルの如き水溶性化合物が採用されているために、紙に撥水性を付与することができない。更に重要な難点は、サイズ剤が共存する場合に撥油性が著しく低下することである。従つて、市販の紙用塗油剤による場合には、原紙として特殊な無サイズ紙が必要となり、サイズ紙には適用が困難である。

一般に、紙の耐油加工には、パルプに加工剤を添加混合し抄紙する内張加工法と、原紙に加

(4)

ル基含有ポリマーを提供すべく、種々の研究、検討を重ねた結果、バーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物に塩化ビニリデン及びアクリルアミド又はメタクリルアミドを特定割合で共重合せしめることによつて、前記目的が有利に達成されることを見出した。

本発明は、前記知見に基いて完成されたものであり、炭素数4~16個のバーフルオロアルキル基を含有する重合し得る化合物を60~70重量%、塩化ビニリデンを5~22重量%、及び一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CO}\text{NH}_2$ (但し、Rは水素原子又はメチル基を示す)で表わされる化合物を5~8重量%の割合で構成単位として含む共重合体よりなる塗油剤を新規に提供するものである。

本発明の塗油剤は、紙の耐油加工において水性分散液の形態で使用されるのが一般的であるが、前記のヨーメチロールアクリルアミド類を共重合成分として含むものに比して、種々の利点が認められる。第一に、水性分散液としての

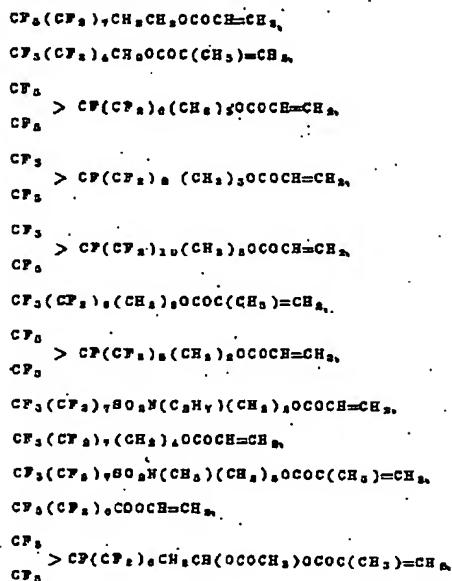
(5)

貯蔵安定性が良好であり、第二に、毒性の問題が解消され、第三に、共重合体の製造上の利点がある。即ち、ヨーメチロールアクリルアミド類は、耐油加工紙が食品包装分野で使用される際に、ホルマリンの遊離など毒性の問題があるが、本発明によれば、かかる難点が解消される。また、ヨーメチロールアクリルアミド類を含む共重合体は、貯蔵時などに脱ホルマリンによる部分架橋が進行し易く、水性分散液などとしての安定性に難点が認められるが、本発明によれば貯蔵安定性も良好である。更に、本発明のアクリルアミド類は、ヨーメチロールアクリルアミド類に比して、バーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物及び塩化ビニリデンとの共重合反応速度が高く、乳化重合などにおけるラテックス過熟度の点でも良好で、プロック状面生物や反応器壁への生粘ポリマー付着傾向も少ない。

本発明において、バーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物としては、従来より公知

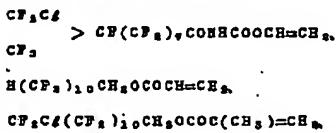
(6)

乃至周知の化合物など、特に固定されずに種々のものを例示可能である。例えば、



(7)

の如き炭素数4～16個のバーフルオロアルキル基を含むアクリレート又はメタクリレートで代表される不飽和エステル類があげられる。また、本発明におけるバーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物には、



の如き重合し得る化合物などをあげ得るのであるが、通常は前記の様な末端バーフルオロアルキル基を含有するものが望ましい。

本発明において、一般式 $\text{CH}_2=\text{CORCONH}_2$ で表わされる化合物としては、アクリルアミド及びメタクリルアミドがある。これらは、単独でも二種組合せでも使用され得る。かゝるアクリルアミド類を塩化ビニリデンと組合せて使用することにより、高度の撥油性を示す共重合体を得る

(8)

ことができる。また、塩化ビニリデンは、共重合体の撥属性を向上させる。後述の比較例をどうからも明らかなる様に、アクリルアミド類を使用しないと撥油性の向上効果が少なく、塩化ビニリデン以外のアルキルアクリレート類などとアクリルアミド類を組合せて使用しても高度の撥油性を達成できない。

本発明においては、塩化ビニリデンや一般式 $\text{CH}_2=\text{CORCONH}_2$ に相当する化合物との反応性、入手の容易性その他を考慮するならば、バーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物として、一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2\text{R}^3$ (但し、式中の R¹ は 4～16 個の炭素原子をもつ直鎖状又は分岐状のバーフルオロアルキル基、R² は水素原子又はメチル基、R³ は 1～10 個の炭素原子をもつ直鎖状又は分岐状の二級のアルキレン基を示す) で表わされるアクリレート又はメタクリレートを採用するのが、広範団な商業的利用及び性面に対して特に有利であると言える。尚、R³ は炭素数 6～16 個のバーフルオロアルキル基

であることが、R² は炭素数 2～6 個の二級のアルキレン基であることが、甚に望ましいものである。

本発明における共重合体について、塩化ビニリデンの共重合割合は、共重合体の全構成単位の 22～88 重量多程度、特に 25～50 重量多程度が適当である。バーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物の共重合割合は、40～70 重量多、好ましくは 45～70 重量多程度が適当である。また、一般式 $\text{CH}_2=\text{CORCONH}_2$ で表わされる化合物は、通常 1～8 重量多程度、特に 3～6 重量多程度の共重合割合が採用される。塩化ビニリデンが少ないと低撥属性の向上効果が小さくなり、また余りに多すぎると撥油性が損なわれる。尚、塩化ビニリデンが多すぎても少なすぎても撥水性が低下する。而して、一般式 $\text{CH}_2=\text{CORCONH}_2$ に相当する化合物の共重合割合が少なすぎる場合には、撥油性向上の効果が不充分となり、また多すぎると撥水性が低下してしまう。

(9)

る化合物を共重合させることによつて、耐水性、油性、引張強さ、耐候強さなどの種々の性質を適当に改善し得るものである。

本発明の好適な実施形態に關いては、前記三種類の構成単位成分の他に、その単独重合体のガラス転移温度(T_g)が0℃以下程度と低い非フッ素系親水性単量体、例えばヨーメタルアクリレート、エチルアクリレート、^{140E}エチルヘキシルアクリレート、ジオクタルマレート、ブタジエン、プロピオン酸ビニルなど、あるいはカチオン性単量体、例えばジメチルアミノエチルメチクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、^{140E}2-ヒドロキシヨウムジカルアミノプロピルメタクリレートなどの如き(酢酸塩、塗膜塩など)または第四級アンモニウム塩などを共重合体の構成単位として含有せしめるのが望ましい。カチオン性単量体を少量共重合させることによつて、水性乳液としての相様的安定性を向上せしめることが可能であり、低 T_g 単量体の併用により共重合体の造膜性を更に向

(12)

本発明における共重合体には、前記のバーフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物、塩化ビニリデン及び一般式 $CH_2=CHCOOR$ に相当する化合物の他に、エチレン、酢酸ビニル、臭化ビニル、塩化ビニル、ステレン、ヨーメタルステレン、ヨーメタルスチレン、アクリル酸とその低級アルキルエステル、メタクリル酸とその低級アルキルエステル、ジアセトンアクリルアミド、メチロール化ジアセトンアクリルアミド、ベンジルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、アクリジニルアクリレート又はメタクリレート、グリシンジルアクリレート、無水マレイン酸の如きバーフルオロアルキル基を含まない重合し得る化合物の一種又は二種以上を、共重合体の構成単位として共重合させることも可能である。これらのバーフルオロアルキル基を含まない重合し得

(11)

上せしめることが可能である。かゝる単量体は、共重合体の全構成単位の10重量%以下、特に1~5重量%程度の共重合組合で採用され得る。

本発明の共重合体を得るためにには、種々の重合反応方式や条件が任意に選択でき、塊状重合、溶液重合、懸滴重合、乳化重合など各種の重合方式のいずれをも採用できる。

例えば、共重合しようとするモノマーの混合物を界面活性剤などの存在下に水に乳化させ、攪拌下に共重合させる方法が採用され得る。反応系には過硫酸アシモニウム、過硫酸カリウム、アソビスイソブチルアミジン-2塩酸塩、過酸化ナトリウム、過酸化アセチル等の重合反応に使用される重合開始剤を添加し得る。また界面活性剤は陰イオン性、陽イオン性、非イオン性あるいは両性的各種乳化剤を使用できる。望ましい界面活性剤は、エチレンオキシドとイソオクタノラクエノール、ヘキサデカノール、オレイルアルコール、炭素数12~18のアルキルアミン等

(13)

との結合生成物、炭素数12~18のアルキルアミンの酢酸塩、及びオレイルアルコールのリン酸エステルなどを包含する。

而して、本発明の液体油は、底の耐油加工に好適に使用され、通常は水性乳液の形態に調製されるのが望ましい。かゝる形態を得るためにには、乳化重合法を採用するのが望ましい。乳化重合の收率(ラックス過鉄率)を高め、粒子径の小さい共重合体を得るためにには、重合反応時の水性媒体に水溶性の有機溶剤を添加するのが良い。例えば、エチレンクリコールセノメチルエーテル、エチレンクリコールセノブチルエーテル、ジエチレンクリコールセノメチルエーテル、クプロビンクリコールセノメチルエーテルの如きクリコールエーテル類、アセトジメチルエチルケトンの如きケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルの如きエステル類などが水溶性の有機溶剤として採用され得る。かゝる水溶性有機溶剤は、5~20重量%程度の濃度で水性媒体に添加混合され得る。また、乳化重合時の

(14)

乳化剤としては、ラテックスの化学的安定性、助剤との併用性などの点から非イオン性界面活性剤の使用が好ましい。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、エチレンカキシドーブロビレンオキシド系ブロック共重合体などが非イオン性界面活性剤として採用可能である。更に、乳化重合濃度は、5.0～6.5%程度が好適であり、5.0%以下では収率が低下し、6.5%以上では生成共重合体の粒子径が大きくなる傾向が認められる。重合時間は15～20時間程度で充分であり、モノマー¹ 脱化率9.0%以上が可能である。

かくして得られる本発明の共重合体より成る飛油剤は、任意の方法で被処理物品に適用され得る。例えば水性乳液液のものである場合には、固体分濃度が0.1～2%になるように原液を水で希釈し、サイズプレスまたはタブサイズで風紙を浸漬処理するか、カレンダーロールや複数のロールコーターを用いて加工し、6.0～12.0

(15)

特開昭55-69677(5)
で乾燥することにより飛油加工紙が得られる。
又必要ならば適当なるライメ剤と共に適用してもよい。

次に本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものではない事は勿論である。

以下の実施例中に示す飛油性については、第1表に示した混合油を用いる TAPPI RC-338C 上の飛油度で示わしてある。

第1表

飛油度	ひまし油	トルエン	ローヘブタン
1	1.00±0.1%	0.10±0.05	0.01±0.01
2	0.9	5	5
3	0.8	1.0	1.0
4	0.7	1.5	1.5
5	0.6	2.0	2.0
6	0.5	2.5	2.5
7	0.4	3.0	3.0
8	0.3	3.5	3.5
9	0.2	4.0	4.0
10	0.1	4.5	4.5
11	0	5.0	5.0
12	0	4.5	4.5

(16)

実施例1

内容積1/4の財田重合反応器に、
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{P}_1$ 5.0g、強化ヒュリゲン4.8g、アクリルアミド5.0g、脱膜処したイオン交換水25.0g、エチレンタリコールモノメチルエーテル5.0g、ポリオキシエチレンセチルエーテル6.0g、およびアソビスイソブチルアミジン塩酸塩0.2gを入れ、密閉後に窒素ガスを3kg/cm²の圧力になるまで導入し、脱気した。この窒素ガスの導入一脱気操作を3回くり返して、重合反応器内の空気を窒素ガスで置換した。反応器を恒温水槽に入れ、300r.p.m.で内容物を攪拌しながら15時間重合反応を行なつた。9.8%の収率で半透明のラテックスが得られた。

このラテックスを水で希釈して、固体分濃度0.5重量%の処理浴を調整し、サイズプレスを用いて収率車が5.0%になるよう逆流で無ナトリウム（押量5.0g/cm²）を浸漬処理した。次いで、8.0%に加温したドライヤーで

1.5秒間乾燥した。得られた加工紙は飛油度1.2を示した。

実施例2～5及び比較例1～4

実施例1と同様の方法で、下記第2表に示す共重合組成の各種共重合体ラテックスを合成し、飛油性の比較試験を行なつた。飛油処理法は実施例1と同様に実施し、得られる試験結果を下記第2表にまとめて示す。

第2表

実施例2	共重合組成 (重量%)		飛油度
	PA/Vdols	AM(40/55/5)	
2	PA/Vdols	AM(50/35/5)	1.2
3	PA/Vdols	AM(70/25/5)	1.2
4	PA/Vdols	BA/AM(60/30/5/5)	1.2
5	PA/Vdols	(60/40)	8
比較例1	PA/Vdols	(60/40)	8
2	PA/MMA	AM(60/35/5)	1
3	PA/EA	AM(60/35/5)	6
4	PA/DA	AM(60/35/5)	8

(17)

尚、前記第2表において、PAは
 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CnH}_{2n+1}$ (n = 5 , 8 , 10 ,
 12 が 0.5 : 3 : 2 : 1) 、 Vdo1_n は 塩化ビニ
 リデン、AM は アクリルアミド、 MA は エチルアク
 リレート、 MMA は メチルメタクリレート、 BA
 は プチルアクリレートを示している。

実施例 6

モノマーとして PA 50g、塩化ビニリデン
 42g、アクリルアミド 5g、水エビ
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}^- 8g$ を用い、
 実施例 1 と同様の方法で重合して共重合体のラ
 テックスを得た。得られたラテックスの一部を
 水で 0.5 重量% 固形分濃度に希釈し、サイズブ
 レスを用いて無サイズ紙の耐油加工を行つた。
 このようにして得られた耐油加工紙は 繊維性
 12 を示した。また、このラテックスは きわめ
 て優秀な機械的安定性を示した。

代理人 内田 明
 代撰人 萩原亮一

(19)